

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-206408  
(43)Date of publication of application : 22.07.2003

---

(51)Int.Cl. C08L101/00  
C08F 2/44  
C08F 6/14  
C08K 5/00  
C08K 5/3435  
C09B 67/02  
C09B 67/20  
C09B 67/46  
C09D 7/12  
C09D 11/00  
C09D201/00

---

(21)Application number :	2002-301413	(71)Applicant :	MITSUBISHI CHEMICALS CORP
(22)Date of filing :	16.10.2002	(72)Inventor :	TAKASU SHINKIYUUSHI TAKESHITA KIMIYA SHIRATANI TOSHIFUMI SAKAMOTO MUNEHIRO

---

(30)Priority

Priority number :	2001345634	Priority date :	12.11.2001	Priority country :	JP
-------------------	------------	-----------------	------------	--------------------	----

---

(54) COLORANT-CONTAINING POLYMER FINE PARTICLE, ITS AQUEOUS DISPERSION, METHOD FOR PRODUCING THE DISPERSION, WATER- BASED INK AND WATER-BASED COATING USING THE FINE PARTICLE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a colorant-containing polymer fine particle which has a minute particle diameter and light resistance and its aqueous dispersion and to provide a method for producing the dispersion.

SOLUTION: This colorant-containing polymer fine particle comprises a vinyl polymer which contains an oil-soluble dye as a colorant and a hindered amine compound as a light stabilizer and has  $\leq 500$  nm average particle diameter. This aqueous dispersion of the fine particles is obtained. This method for producing the aqueous dispersion of the colorant-containing polymer fine particle comprises emulsifying the oil phase of a vinyl monomer containing the oil-soluble dye into water in the presence of a surfactant to give a colorant-containing monomer emulsion, polymerizing the monomer in the presence of a polymerization initiator to give a colorant-containing polymer emulsion, then adding a solution of the hindered amine compound to the emulsion and impregnating the hindered amine compound into the emulsion particle of the colorant-containing polymer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-206408

(P2003-206408A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 4 J 0 1 1
6/14		6/14	4 J 0 3 8
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 3 9
5/3435		5/3435	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-301413(P2002-301413)  
(22) 出願日 平成14年10月16日 (2002. 10. 16)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-345634 (P2001-345634)  
(32) 優先日 平成13年11月12日 (2001. 11. 12)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72) 発明者 高巢 真弓子  
神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地  
三菱化学 株式会社内  
(72) 発明者 竹下 公也  
神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地  
三菱化学 株式会社内  
(74) 代理人 100103997  
弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色剤含有重合体微粒子、及びその水性分散体、その製造方法、並びにそれを用いた水性インク及び水性塗料

(57) 【要約】

【目的】 微小粒径であり更に耐光性が付与された着色剤含有重合体微粒子、及びその水性分散体、その製造方法を提供する。

【構成】 着色剤として油溶性染料、及び光安定剤としてヒンダードアミン系化合物を含有するビニル系重合体からなり、平均粒子径が500nm以下である着色剤含有重合体微粒子、及びその水性分散体、及び、油溶性染料を含有するビニル系単量体の油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させて着色剤含有重合体エマルジョンとなし、しかる後、ヒンダードアミン系化合物の溶液を加えて、ヒンダードアミン系化合物を着色剤含有重合体のエマルジョン粒子に含浸させる、前記着色剤含有重合体微粒子水性分散体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤として油溶性染料、及び光安定剤としてヒンダードアミン系化合物を含有するビニル系重合体からなり、平均粒子径が500nm以下であることを特徴とする着色剤含有重合体微粒子。

【請求項2】 ヒンダードアミン系化合物が、下記一般式(III)で表される部分構造を有する化合物である請求項1に記載の着色剤含有重合体微粒子。

【化1】



【式(III)中、R<sup>1</sup>はアルキル基、アルコキシ基、アシル基、又は水素原子を示す。】

【請求項3】 ヒンダードアミン系化合物の含有量が、ビニル系重合体100重量部に対して0.1～50重量部である請求項1又は2に記載の着色剤含有重合体微粒子。

【請求項4】 ヒンダードアミン系化合物をビニル系重合体を構成するモノマーとして含有し、該ヒンダードアミン系化合物の含有量がビニル系重合体100重量部に対して、0.1～90重量部である請求項1又は2に記載の着色剤含有重合体微粒子。

【請求項5】 油溶性染料が、アゾ系染料、又はメチン系染料である請求項1乃至3のいずれかに記載の着色剤含有重合体微粒子。

【請求項6】 油溶性染料の含有量が、ビニル系重合体100重量部に対して0.1～150重量部である請求項1乃至4のいずれかに記載の着色剤含有重合体微粒子。

【請求項7】 ビニル系重合体を構成するビニル系単量体が、(メタ)アクリル酸或いは(メタ)アクリル酸エステル系、又はスチレン系単量体である請求項1乃至5のいずれかに記載の着色剤含有重合体微粒子。

【請求項8】 ビニル系重合体が、更に、1-オクタノールに対する濃度〔c<sub>1</sub>〕と水に対する濃度〔c<sub>2</sub>〕の比〔c<sub>1</sub>/c<sub>2</sub>〕で表される分配係数〔P〕の対数〔log P〕値が9以上の疎水性化合物を含有する請求項1乃至6のいずれかに記載の着色剤含有重合体微粒子。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれかに記載の着色剤含有重合体微粒子を含むことを特徴とする水性分散体。

【請求項10】 油溶性染料を含有するビニル系単量体の油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させて着色剤含有重合体エマルジョンとなし、しかる後、ヒンダードアミン系化合物の溶液を加えて、ヒンダードアミン系化合物を着色剤含有重

合体のエマルジョン粒子に含浸させることを特徴とする請求項9に記載の着色剤含有重合体微粒子水性分散体の製造方法。

【請求項11】 請求項1乃至8のいずれかに記載の着色剤含有重合体微粒子を含むことを特徴とする水性インク。

【請求項12】 請求項1乃至8のいずれかに記載の着色剤含有重合体微粒子を含むことを特徴とする水性塗料。

## 10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色剤含有重合体微粒子、及びその水性分散体、その製造方法、並びにそれを用いた水性インク及び水性塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、有機顔料としての着色剤含有重合体微粒子は、エマルジョン状で製造されたそのエマルジョンの固形分濃度を調整するか、或いは、乾燥させた後の重合体微粒子を再乳化させる等により、水性インクや水性塗料等に用いられており、そのエマルジョンの製造方法としては、通常、結着材用重合体成分の単量体を乳化重合して得られる重合体微粒子を染色するか、或いは、着色剤の存在下に乳化重合する乳化重合法が採られているが、更に、結着材用重合体成分の単量体を分散重合して得られた重合体微粒子を油溶性染料等で染色する分散重合染色法も提案されている（例えば、特開平10-206428号公報等参照。）。

【0003】しかしながら、前記乳化重合法においては、染色操作が必要であったり、有機顔料としての色調の鮮明さが不十分である等の欠点があり、又、前記分散重合染色法においては、染色工程に時間を要するばかりか、重合体微粒子の粒径が十分な小粒径とは言えず、又、一般に着色力が不足している等の欠点があった。

【0004】これに対して、前記乳化重合法及び分散重合染色法等における前述の欠点を解消することを目的として、W099/40123号公報には、重合体微粒子が微小粒径であると共に、該重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有させることにより充分な着色力を有し、水性インクや水性塗料等に用いたときの色調の鮮明さ等を発現できる着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法が開示されている。しかしながら、本発明者等の検討によると、そこに開示される方法では、重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有させたときに、経時によりその着色剤が重合体微粒子から滲出し、水性インクや水性塗料等に用いたときの色調の鮮明さ等が低下するという問題があることが判明し、その点につき、本発明者等は、着色剤として油溶性染料を含有させた重合体微粒子が前記問題を解決させ得ることを見出し、先に特許出願した（特願2000-347834号等参照。）。

【0005】一方、近年、これらの有機顔料に対する耐

光性の要求も高まっており、これについては、例えば、特開2001-26731号公報には、金属イオンと配位しうる染料と、該染料と配位しうる金属イオンを含む化合物との配位体をポリマー粒子に含有させる方法が、又、特開2001-40235号公報には、特定のアゾ系染料を樹脂微粒子に含有させる方法が、それぞれ提案されているものの、いずれも用いる染料が限定されるといふ弱点を有するものであった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有させ得ることにより充分な着色力を有し、水性インクや水性塗料等に用いたときの色調の鮮明さ等を発現できる、微小粒径の重合体微粒子において、更に耐光性が付与された重合体微粒子、及びその水性分散体、その製造方法、並びにそれを用いた水性インク及び水性塗料を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、微小粒径であるが故に体積当たりの表面積量が大きい重合体微粒子においては、その耐光性の付与が容易ではないものの、特定の光安定剤を用いることによって前記目的が達成できることを見出し本発明を完成したもので、即ち、本発明は、着色剤として油溶性染料、及び光安定剤としてヒンダードアミン系化合物を含有するビニル系重合体からなり、平均粒径が500nm以下である着色剤含有重合体微粒子、及び、該着色剤含有重合体微粒子を含む水性分散体、及び、油溶性染料を含有するビニル系単量体の油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させて着色剤含有重合体エマルジョンとなし、しかる後、ヒンダードアミン系化合物の溶液を加えて、ヒンダードアミン系化合物を着色剤含有重合体のエマルジョン粒子に含浸させる、前記着色剤含有重合体微粒子水性分散体の製造方法、並びに、前記着色剤含有重合体微粒子を含む水性インク、及び、前記着色剤含有重合体微粒子を含む水性塗料、を要旨とする。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の着色剤含有重合体微粒子における重合体は、着色剤の結着材としての機能を有するものであり、本発明におけるその重合体はビニル系重合体であり、その重合体を構成するビニル系単量体としては、特に限定されるものではなく、従来より、着色剤含有重合体微粒子のエマルジョン重合等に用いられている各種のビニル系単量体を用いられる。

【0009】本発明において、そのビニル系単量体としては、具体的には、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン等の $\alpha$ -置換スチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,5-ジメチ

ルスチレン等の核置換スチレン、 $p$ -クロロスチレン、 $p$ -ブロモスチレン、ジブロモスチレン等の核置換ハロゲン化スチレン等のビニル芳香族類、(メタ)アクリル酸(尚、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味するものとし、以下も同様とする。)、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、或いは、同様のクロトネート、マレエート、フマレート、シトラコネート、イタコネート等の不飽和カルボン酸エステル類、(メタ)アクリルアルデヒド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等の不飽和カルボン酸誘導体類、 $N$ -ビニルピリジン、 $N$ -ビニルピロリドン等の $N$ -ビニル化合物類、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物類、アリルアルコール、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルメチルケトン、アリル酢酸、アリルフェノール等のアリル化合物類、 $N$ -メチロールアクリルアミド、 $N$ -エチロールアクリルアミド、 $N$ -プロパノールアクリルアミド、 $N$ -メチロールマレインアミド酸、 $N$ -メチロールマレインアミド酸エステル、 $N$ -メチロールマレイミド、 $N$ -エチロールマレイミド等の $N$ -置換不飽和アミド類、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルシクロヘキサン等の多官能ビニル化合物類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)ア

クリレート等の多官能(メタ)アクリレート類等が挙げられ、これらは2種以上が用いられていてもよい。これらの中で、N-置換不飽和アミド類、共役ジエン類、多官能ビニル化合物類、及び多官能(メタ)アクリレート類等は、重合体に架橋反応を生起させることもできるが、その使用量は、全単量体の10重量%以下とするのが好ましく、5重量%以下とするのが更に好ましい。

【0010】以上のビニル系単量体の中で、本発明においては、不飽和カルボン酸類、不飽和カルボン酸エステル類、及びビニル芳香族類が好ましく、(メタ)アクリル酸或いは(メタ)アクリル酸エステル系、及びスチレン系のビニル系単量体が特に好ましく、本発明における好適なビニル系重合体としては、具体的には、スチレン単独重合体、(メタ)アクリル酸エステル単独重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられる。尚、本発明におけるビニル系重合体としては、前記ビニル系単量体の外に、本発明の効果を損なわない範囲で、他の単量体が共重合

【0011】又、本発明の着色剤含有重合体微粒子における前記ビニル系重合体に含有される着色剤は、油性染料であることが必須であり、前記ビニル系単量体に可溶の油性染料であるのが好ましい。着色剤が油性染料でない場合、重合体微粒子中に高含量で含有させることが困難となって、着色剤含有重合体微粒子としての着色力が不足することとなる。尚、ここで、単量体に可溶とは、25℃において、用いられる単量体100gに対して0.01g以上の溶解度を示すものを言う。

【0012】本発明において、その油性染料としては、具体的には、例えば、ブラック用として、例えば、C. I. (カラーインデックス) Nameで、C. I. ソルベントブラック3、同5、同7、同27、同28、同29、同34等が、又、イエロー用として、例えば、C. I. ソルベントイエロー16、同21、同25、同29、同33、同56、同82、同88、同89、同150、同151、同163等、及び、C. I. ソルベントオレンジ14、同37、同40、同44、同45等が、又、マゼンタ用として、例えば、C. I. ソルベントレッド24、同27等、及び、C. I. ソルベントバイオレット13、同14、同21、同27等が、又、シアン用として、例えば、C. I. ソルベントブルー14、同25、同38、同48、同67、同68、同70、同132等、及び、C. I. ソルベントグリーン3等が挙げられる。

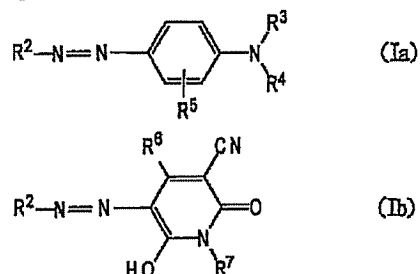
【0013】又、油性染料の基本骨格としては、アゾ系(モノアゾ系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、ベンゼンアゾ系、複素環アゾ系等)、クマリン系、ペリレン系、ジシアノビニル系、キノフタロン系、アミノピラゾール

系、メチン系、アゾメチン系、ジシアノイミダゾール系、インドアニリン系、フタロシアン系等の各種骨格が挙げられ、これらの中で、アゾ系、及びメチン系染料が特に好ましい。

【0014】更に、そのアゾ系染料としては、下記一般式(Ia)、又は(Ib)で表されるもの好ましい。

【0015】

【化2】



【0016】〔式(Ia)及び(Ib)中、R<sup>2</sup>は、置換基を有していてもよい芳香族環基、又は置換基を有していてもよい複素環基を示し、それらにおける置換基は互いに連結して縮合環を形成していてもよく、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、又は水素原子を示し、R<sup>5</sup>は、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアミノ基を示し、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、又は水素原子を示す。〕

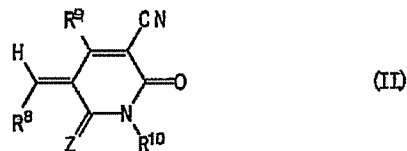
【0017】ここで、R<sup>2</sup>の芳香族環基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が、又、複素環基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、ピリジリル基、ピリミジニル基、ピラジニル基等が、それぞれ挙げられ、それらの芳香族環基、複素環基の置換基としては、例えば、アルキル基、アミノ基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0018】又、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、及びR<sup>7</sup>のアルキル基としては、炭素数が1~4のものが好ましく、又、R<sup>5</sup>のアミノ基としては、炭素数が好ましくは1~4のアルキル基置換アミノ基、及びアセチル基置換アミノ基等が挙げられる。

【0019】又、そのメチン系染料としては、下記一般式(II)で表されるもの好ましい。

【0020】

【化3】



【0021】〔式(II)中、Zは、酸素原子、又は複素環

との結合が窒素原子でなされている基を示し、 $R^9$  は、置換基を有していてもよい芳香族環基、又は置換基を有していてもよい複素環基を示し、それらにおける置換基は互いに連結して縮合環を形成していてもよく、 $R^9$  及び $R^{10}$  は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、又は水素原子を示し、Zが複素環との結合が窒素原子でなされている基であるとき、そのZと $R^{10}$ とは互いに連結して環状構造を形成していてもよい。]

【0022】ここで、 $R^9$  の芳香族環基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が、又、複素環基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、ピリジリル基、ピリミジニル基、ピラジニル基等が、それぞれ挙げられ、それらの芳香族環基、複素環基の置換基としては、例えば、アルキル基、アミノ基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0023】又、 $R^9$  及び $R^{10}$ のアルキル基としては、炭素数が1~4のものが好ましく、又、アルキル基であるときの置換基としては、例えばアミノ基等が、アミノ基であるときの置換基としては、例えば炭素数が好ましくは1~4のアルキル基等が挙げられる。又、Zが複素環との結合が窒素原子でなされている基であるとき、そのZと $R^{10}$ とが互いに連結して形成する環状構造としては、例えば、イミダゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

【0024】以上の油性染料として、本発明においては2種以上が用いられているのが好ましく、その場合、化学構造上互いに異種骨格(系列)の染料の組み合わせであってもよいが、化学構造上互いに同種骨格(系列)の染料の組み合わせであるのが好ましい。

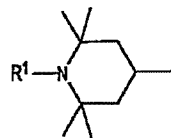
【0025】本発明の着色剤含有重合体微粒子における着色剤としての前記油性染料の含有量は、前記ビニル系重合体100重量部に対して、0.1~150重量部であるのが好ましく、0.5~130重量部であるのが更に好ましく、5~100重量部であるのが特に好ましい。

【0026】又、本発明の着色剤含有重合体微粒子における前記ビニル系重合体に含有される光安定剤は、ヒンダードアミン系化合物であることが必須であり、所謂、酸化防止剤及び紫外線吸収剤、並びにヒンダードアミン系化合物以外の光安定剤では、着色剤含有重合体微粒子に耐光性を付与することが困難となる。

【0027】ヒンダードアミン系光安定剤は、ビペリジンの2位と6位の炭素原子に結合するすべての水素原子がアルキル基、好ましくは炭素数が1~4の直鎖状のアルキル基、特に好ましくはメチル基で置換された構造を有し、本発明におけるそのヒンダードアミン系化合物としては、下記一般式(III)で表される部分構造を有する化合物であるのが好ましい。

【0028】

【化4】



(III)

〔式(III)中、 $R^1$  はアルキル基、アルコキシ基、アシル基、又は水素原子を示す。〕

【0029】ここで、 $R^1$  のアルキル基、及びアシル基としては、炭素数が1~4のものが好ましく、アルコキシ基としては、炭素数が1~8のものが好ましい。尚、これらは更に置換基を有していてもよい。

【0030】前記一般式(III)で表される部分構造を有するヒンダードアミン系化合物としては、具体的には、例えば、4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、1-[2-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-*n*-ブチル-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)マロネート、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-*n*-ブチル-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)マロネート、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチル-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)マロネート、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチル-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)マロネート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックスド(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックスド(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックスド{2,2,6,

6-テトラメチル-4-ビベリジル/ $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン]ジエチル}-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックスド{1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリジル/ $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン]ジエチル}-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、琥珀酸と1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビベリジンとの重縮合物等が挙げられる。

【0031】本発明の着色剤含有重合体微粒子における光安定剤としての前記ヒンダードアミン系化合物の含有量は、前記ビニル系重合体100重量部に対して、0.1~50重量部であるのが好ましく、1~40重量部であるのが更に好ましく、5~30重量部であるのが特に好ましい。

【0032】本発明の着色剤含有重合体微粒子における光安定化剤としての前記ヒンダードアミン系化合物のうち、前記ビニル単量体と共重合可能な基を有するものについては、該化合物は前記ビニル単量体との共重合体として含有されていても良い。この場合、前記ビニル単量体とヒンダードアミン系化合物との共重合組成としては、得られる共重合体100重量部に対して、通常、0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上、より好ましくは5重量部以上、更に好ましくは10重量部以上、特に好ましくは20重量部以上、最も好ましくは30重量部以上である。

【0033】ここで、ヒンダードアミン系化合物の使用量の上限としては、添加量増加と性能向上とのバランス、コスト、操作性等との兼ね合いにより、通常、90重量部以下、好ましくは80重量部以下、より好ましくは70重量部以下、更に好ましくは60重量部以下の範囲で用いられる。

【0034】又、本発明の着色剤含有重合体微粒子におけるビニル系重合体は、着色剤としての前記油溶性染料、及び光安定剤としての前記ヒンダードアミン系化合物に加えて、更に、1-オクタノールに対する濃度 $[c_1]$ と水に対する濃度 $[c_2]$ の比 $[c_1/c_2]$ で表される分配係数 $[P]$ の対数 $[\log P]$ 値が9以上の疎水性化合物を含有していてもよく、特に、前記ビニル系単量体のこの分配係数 $[P]$ の対数 $[\log P]$ 値が9未満である場合、分配係数 $[P]$ の対数 $[\log P]$ 値が9以上の疎水性化合物を含有しているのが好ましい。

【0035】ここで、1-オクタノールに対する濃度 $[c_1]$ と水に対する濃度 $[c_2]$ の比 $[c_1/c_2]$ で表される分配係数 $[P]$ は、ネルンストの分配律に基づくものであり、その対数 $[\log P]$ 値が9以上の疎水性化合物としては、具体的には、例えば、ドデカン、

ヘキサデカン、オクタデカン等の炭素数8~30のアルカン類、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数8~30のアルキルアルコール類、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の炭素数8~30のアルキル(メタ)アクリレート類、ラウリルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等の炭素数8~30のアルキルチオール類、及び、その他、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル等のポリマー又はポリアダクト類、カルボン酸類、ケトン類、アミン類等が挙げられる。

【0036】本発明の着色剤含有重合体微粒子における前記疎水性化合物の含有量は、前記ビニル系重合体100重量部に対して、10重量部以下であるのが好ましく、5重量部以下であるのが更に好ましく、1重量部以下であるのが特に好ましい。

【0037】着色剤として前記油溶性染料、光安定剤として前記ヒンダードアミン系化合物、及び必要に応じて前記疎水性化合物を含有する前記ビニル系重合体からなる本発明の着色剤含有重合体微粒子は、平均粒子径が500nm以下であることが必須であり、300nm以下であるのが好ましく、200nm以下であるのが特に好ましい。平均粒子径が前記範囲超過では、着色剤含有重合体微粒子としての本発明の効果が得られず、一方、重合体微粒子製造上等の面から、20nm以上であるのが好ましい。尚、ここで、この平均粒子径とは、レーザー回折型粒度分布計(ハネウェル社製「Microtrak UPA」)で測定した体積平均粒子径である。

【0038】本発明の前記着色剤含有重合体微粒子は、その水性分散体として、通常の乳化重合法等によっても製造することができるが、例えば、着色剤としての前記油溶性染料、光安定剤としての前記ヒンダードアミン系化合物、及び必要に応じて用いられる前記疎水性化合物を含有する前記ビニル系単量体の油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させて着色剤含有重合体エマルジョンとなす方法、或いは、着色剤としての前記油溶性染料、及び必要に応じて用いられる前記疎水性化合物を含有する前記ビニル系単量体の油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させて着色剤含有重合体エマルジョンとなし、しかる後、ヒンダードアミン系化合物の溶液を加えて、ヒンダードアミン系化合物を着色剤含有重合体のエマルジョン粒子に含浸させる方法等により製造するのが、重合体微粒子中に着色剤を高濃度に含有させることができるので好ましい。尚、ヒンダードアミン系化合物は、重合開始剤の存在下での前記ビニル系単量体の重合を阻害することが多いことから、前記方法の



中で後者の方法が使用できるヒンダードアミン系化合物の幅が広がるという点でより好ましい。

【0039】ここで、用いられる界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、従来よりエマルジョン重合に用いられているアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の各種界面活性剤を用いることができる。

【0040】そのアニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、セチル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類、オクチルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル塩類、アセチルアルコール硫酸エステルナトリウム等の脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類、ラウリル燐酸ナトリウム、ステアリル燐酸ナトリウム等のアルキル燐酸エステル塩類、ラウリルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物、ラウリルエーテル硫酸アンモニウムのポリエチレンオキサイド付加物、ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミンのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルフェニルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ラウリルエーテル燐酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルエーテル燐酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ノニルフェニルエーテル燐酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルフェニルエーテル燐酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることができる。

【0041】又、カチオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラノリン誘導第4級アンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類、ラウリルビリジニウムクロライド、ラウリルビリジニウムブロマイド、セチルビ

リジニウムクロライド等のビリジニウム塩類、2-ステアリル-ヒドロキシエチル-2-イミダゾリン誘導体等のイミダゾリニウム塩類、N,N-ジエチルステアロアミド-メチルアミン塩酸塩、ポリオキシエチレンステアリルアミン等のアミン塩類等を挙げることができる。

【0042】又、ノニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールデシルテトラデシルエーテル等のポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、モノステアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール、ステアリン酸ジエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノイソステアリン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル類、モノバルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸グリセリルのポリエチレンオキサイド付加物、モノオレイン酸グリセリルのポリエチレンオキサイド付加物等のグリセリン脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、モノバルミチン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、モノステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、トリステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、モノオレイン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、トリオレイン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物等のソルビタン脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、モノラウリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、テトラステアリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、ヘキサステアリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、テトラオレイン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物等のソルビット脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、ヒマシ油のポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることができる。

【0043】本発明において好ましいとする着色剤含有重合体微粒子の製造方法において、前記ビニル系単量体

10

20

30

40

50

と着色剤としての前記油性染料を、必要に応じて前記疎水性化合物と共に、前記界面活性剤の存在下に、水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなすには、例えば、油性染料を、必要に応じて疎水性化合物と共に加えたビニル系単量体溶液と、界面活性剤の水溶液とを、ピストンホモジナイザー、マイクロ流動化装置（例えば、マイクロフルーディックス社製「マイクロフルーダイザー」）、超音波分散機等の剪断混合装置によって均一に混合し、乳化させる。その際、水に対するビニル系単量体の仕込み量は、水との合計量に対して0.1〜50重量%程度とし、油性染料の使用量は、前記ビニル系単量体100重量部に対して、好ましくは0.1〜150重量部、更に好ましくは0.5〜130重量部、特に好ましくは5〜100重量部とし、界面活性剤の使用量は、前記ビニル系単量体100重量部に対して、0.01重量部以上で、形成されるエマルジョンの存在下において臨界ミセル濃度（CMC）未満とし、必要に応じて用いる疎水性化合物の使用量は、前記ビニル系単量体100重量部に対して、好ましくは10重量部以下、更に好ましくは5重量部以下、特に好ましくは1重量部以下とするのが好ましい。

【0044】又、この着色剤含有単量体エマルジョンにおける単量体液滴の粒子径は、前述の体積平均粒子径として500nm以下とするのが好ましく、300nm以下とするのが更に好ましく、200nm以下とするのが特に好ましい。

【0045】次いで、得られた着色剤含有単量体エマルジョンを、重合開始剤の存在下に該ビニル系単量体を重合させるには、例えば、前述の着色剤含有単量体エマルジョン形成時の、油性染料を必要に応じて疎水性化合物と共に加えたビニル系単量体溶液、又は界面活性剤の水溶液のいずれかに、ビニル系単量体100重量部に対して、好ましくは0.01〜30重量部、更に好ましくは0.1〜10重量部の重合開始剤を予め加えておくか、又は、着色剤含有単量体エマルジョン形成後の該エマルジョンに水溶液等として同上量の重合開始剤を加え、その重合開始剤の分解温度以上の温度、例えば、好ましくは30〜95℃、更に好ましくは50〜95℃の温度で、通常1〜6時間の時間加熱することによりなされる。

【0046】ここで、重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、従来よりラジカル重合等に用いられているものの中から使用するビニル系単量体の種類に応じて適宜選択して用いることができ、具体的には、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシベンゾニトリル)、2, 2'-アゾビス(シクロヘキシルカルボニトリル)等のアゾビスニトリル類、アセチルパー

オキサイド、オクタノイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド、 $\alpha$ -キミルパーオキシビバレート、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキシソフタレート等のパーオキシエステル、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート等の有機過酸化物類等、過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル等の無機過酸化物類、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類等のラジカル重合開始剤が挙げられる。尚、これらは2種以上を併用してもよく、又、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩、二亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、硫酸鉄(II)等のレドックス系重合開始剤を併用してもよい。

【0047】これらの重合開始剤の中で、本発明において、重合開始剤をビニル系単量体溶液に加えて用いる場合には前記有機過酸化物類が好ましく、重合開始剤を界面活性剤の水溶液に加えて用いる場合には前記過硫酸塩類が好ましい。

【0048】尚、前述の、臨界ミセル濃度（CMC）未満の界面活性剤量の存在下における単量体エマルジョンの、重合開始剤の存在下での該単量体の重合は、例えば、P.L.Tang, E.D.Sudol, C.A.Silebi, M.S.El-Aasser; J. Appl. Polym. Sci., 第43巻, 1059頁(1991)等に記載されている、所謂“ミニエマルジョン重合”として知られており、臨界ミセル濃度（CMC）以上の界面活性剤量の存在下での、数 $\mu$ 程度の粒径の単量体液滴の水性エマルジョンを水性重合開始剤を用いて重合させる従来の乳化重合が、界面活性剤ミセル内で重合を開始し、単量体液滴からの単量体の拡散による供給を受けて重合体微粒子が成長し形成されるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、単量体液滴内で単量体が重合することから均一な重合体微粒子が形成され、又、更に、本発明のような着色剤使用の場合には、従来の乳化重合においては、単量体エマルジョン段階では単量体液滴内に存在している着色剤が、単量体とのその水溶性性等の差により、単量体のミセルへの拡散による重合に伴って単独で存在することとなるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、重合過程において単量体の拡散が不要ことから、着色剤はそのまま重合体微粒子内に存在し得ることとなるという相違が生じる。

【0049】又、例えば、J.S.Guo, M.S.El-Aasser, J.W.Vanderhoff; J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 第27巻, 6

91頁(1989)等に記載されている、粒子径5～50nmの微粒子の所謂“マイクロエマルジョン重合”は、臨界ミセル濃度(CMC)以上の界面活性剤を多量に使用するものであり、得られる重合体微粒子中に多量の界面活性剤が混入するとか、或いは、その除去のために水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等の工程に多大な時間を要する等の問題が存在する。

【0050】次いで、得られた着色剤含有重合体エマルジョンに、ヒンダードアミン系化合物の溶液を加えて、ヒンダードアミン系化合物を着色剤含有重合体のエマルジョン粒子に含浸させるには、ヒンダードアミン系化合物の所定量を、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族炭化水素系、クロロホルム、塩化メチレン、二塩化エチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系、ケトン系、エーテル系、エステル系等の溶媒の溶液として、前記着色剤含有重合体エマルジョンに加えて均一に混合することによって、好ましくは、前述の着色剤含有単量体エマルジョンの製造において用いたと同様の剪断混合装置を用いて均一に混合することによって、ヒンダードアミン系化合物を着色剤含有重合体のエマルジョン粒子に含浸させ、その後、溶剤を除去することによりなされる。

【0051】その際、着色剤含有重合体のエマルジョン粒子が前記疎水性化合物を含有するのが、該エマルジョン粒子へのヒンダードアミン系化合物の含浸が促進されることから好ましい。

【0052】尚、本発明において、前記重合後、重合体微粒子表面からの着色剤の滲出を更に抑える等の目的で、熱処理を施す等により重合体微粒子表面に架橋を施してもよい。又、用いた界面活性剤等は、必要に応じて、水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等によって除去してもよい。

【0053】本発明の着色剤含有重合体微粒子は、微小粒径であり、又、重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有させ得ることにより充分な着色力を有し、色調の鮮明さを発現できると共に、耐光性に優れていることから、水性インクや水性塗料等の有機顔料として好適に用いられる。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

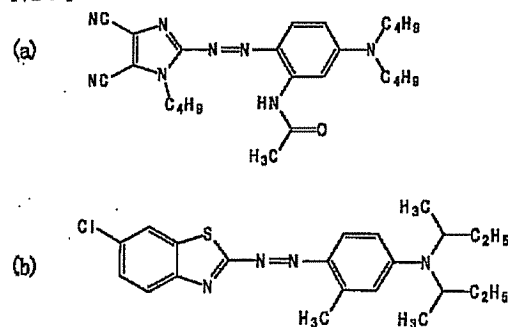
【0055】比較例1

メチルメタクリレート14gに、メタクリル酸1g、ステアリルメタクリレート1g、エタンジオールジメタクリレート1g、下記構造式(a)のアゾ系油溶性染料(三菱化学社製「HSR2150」)1g、及び下記構造式(b)のアゾ系油溶性染料(三菱化学社製「HSR2310」)3gを溶解させた溶液を、イオン交換水8

3gにドデシル硫酸ナトリウム1.84g、及び炭酸水素ナトリウム0.068gを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間攪拌し、次いで、超音波分散機(SMT社製「ULTRASONICHOMOGENIZER UH-600」)にて20分間処理することにより、着色剤含有単量体エマルジョンを製造した。得られた単量体エマルジョンの単量体液滴の平均粒子径をレーザー回折型粒度分布計(ハネウェル社製「MicrotrackUPA」)で測定したところ、体積平均粒子径で33nmであった。

【0056】

【化5】



【0057】得られた着色剤含有単量体エマルジョンを、攪拌器、還流冷却器、温度計、及び窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに移し、窒素ガス雰囲気下、攪拌下に60℃に昇温した後、過硫酸カリウム0.2gを溶解させた水溶液を添加して重合を開始し、4時間経過後に重合を終了させることにより、着色剤含有重合体のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョンの重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積平均粒子径が33nmであった。又、油溶性染料を重合体100重量部に対して26重量部含有するものであった。尚、単量体の転化率は91%であった。

【0058】得られた着色剤含有重合体エマルジョンについて、以下に示す方法で、耐光性試験を実施し、結果を表1に示した。

【0059】＜耐光性試験＞得られた着色剤含有重合体エマルジョンを染料濃度が1重量%になるようにイオン交換水で希釈した後、記録紙(ゼロックス社製「XX4024」)にバーコーターを用いて塗布し、室温で乾燥させて評価用試料を作製し、その試料について、キセノンフェードメーター(ATLAS社製)を用い、温度60℃、相対湿度55%、360nmにおける光強度0.55W/cm<sup>2</sup>の照射条件で、その塗布面を40時間照射した後、紫外可視分光光度計(日立製作所社製「U-3500」)を用いて、JIS Z8730に規定されるL\* a\* b\* 表色系における明度L\*、色座標a\*、及びb\*を測定し、一方、照射前の明度L\*、色座標a\*、及びb\*を測定し、下記式でE\*及び色差Δ

17

E\* を算出して、下記式による変退色率を算出した。

【0060】

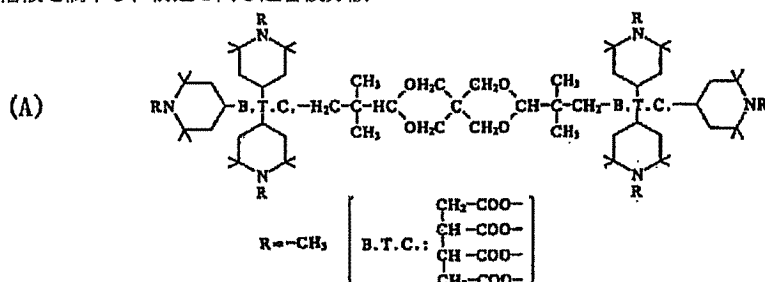
$$E^* = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

$$\Delta E^* = [(L^{*'} - L^*)^2 + (a^{*'} - a^*)^2 + (b^{*'} - b^*)^2]^{1/2}$$

$$\text{変退色率}(\%) = (\Delta E^* / E^*) \times 100$$

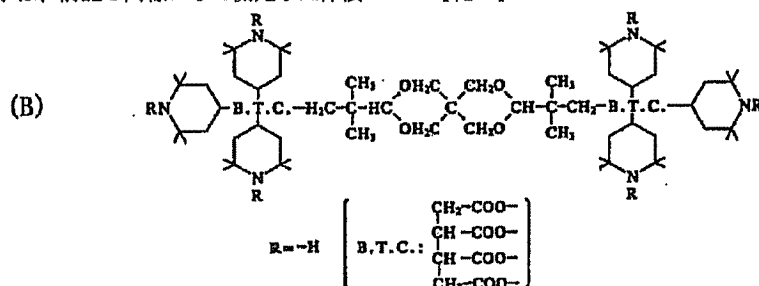
【0061】実施例1

前記比較例1で得られた着色剤含有重合体エマルジョン6gを、イオン交換水25gにドデシル硫酸ナトリウム0.063gを溶解させた水溶液に加え、更に、下記構造式(A)のヒンダードアミン系化合物(旭電化工業社製「アデカスタブLA-63」)0.23gをトルエン6gに溶解させた溶液を滴下し、前述と同じ超音波分散\*



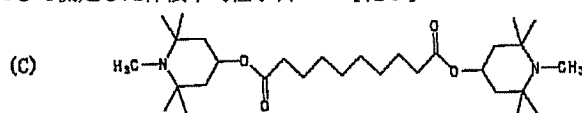
【0063】実施例2

下記構造式(B)のヒンダードアミン系化合物(旭電化工業社製「アデカスタブLA-68」)を用いた外は、実施例1と同様にして、油性染料及びヒンダードアミン系化合物を含有する着色剤含有重合体微粒子のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョンの重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積\*



【0065】実施例3

下記構造式(C)のヒンダードアミン系化合物(三共社製「サノールLS-765」)を用いた外は、実施例1と同様にして、油性染料及びヒンダードアミン系化合物を含有する着色剤含有重合体微粒子のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョンの重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積平均粒子★



【0067】実施例4

18

\*機にて15分間処理した後、ロータリーエバポレーターを用いて加熱減圧してトルエンを除去することにより、油性染料及びヒンダードアミン系化合物を含有する着色剤含有重合体微粒子のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョンの重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積平均粒子径が58nmであった。又、ヒンダードアミン系化合物を重合体100重量部に対して25重量部含有するものであった。得られた着色剤含有重合体エマルジョンについて、前記と同様の方法で耐光性試験を実施し、結果を表1に示した。

【0062】

【化6】

※平均粒子径が67nmであった。又、ヒンダードアミン系化合物を重合体100重量部に対して25重量部含有するものであった。得られた着色剤含有重合体エマルジョンについて、前記と同様の方法で耐光性試験を実施し、結果を表1に示した。

【0064】

【化7】

★径が70nmであった。又、ヒンダードアミン系化合物を重合体100重量部に対して25重量部含有するものであった。得られた着色剤含有重合体エマルジョンについて、前記と同様の方法で耐光性試験を実施し、結果を表1に示した。

【0066】

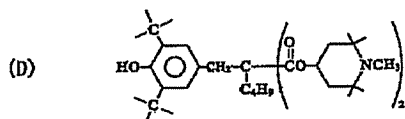
【化8】

50 下記構造式(D)のヒンダードアミン系化合物(チバス

ベシアルティケミカルズ社製「Tinuvin 14」を用いた外は、実施例1と同様にして、油溶性染料及びヒンダードアミン系化合物を含有する着色剤含有重合体微粒子のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョンの重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積平均粒子径が51nmであった。又、ヒンダードアミン系化合物を重合体100重量部に対して25重量部含有するものであった。得られた着色剤含有重合体エマルジョンについて、前記と同様の方法で耐光性試験を実施し、結果を表1に示した。

【0068】

【化9】

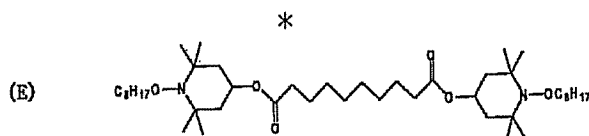


\*【0069】実施例5

下記構造式(E)のヒンダードアミン系化合物(チバスベシアルティケミカルズ社製「Tinuvin 123」)を用いた外は、実施例1と同様にして、油溶性染料及びヒンダードアミン系化合物を含有する着色剤含有重合体微粒子のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョンの重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積平均粒子径が84nmであった。又、ヒンダードアミン系化合物を重合体100重量部に対して25重量部含有するものであった。得られた着色剤含有重合体エマルジョンについて、前記と同様の方法で耐光性試験を実施し、結果を表1に示した。

【0070】

【化10】



【0071】比較例2

メチルメタクリレート15gに、エタンジオールジメタクリレート1gを溶解させた溶液を、イオン交換水80gにドデシル硫酸ナトリウム1.84g、及び炭酸水素ナトリウム0.018gを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間攪拌し、次いで、前述と同じ超音波分散機にて20分間処理することにより、単量体エマルジョンを製造した。得られた単量体エマルジョンは、前記と同様にして測定した体積平均粒子径が34nmであった。

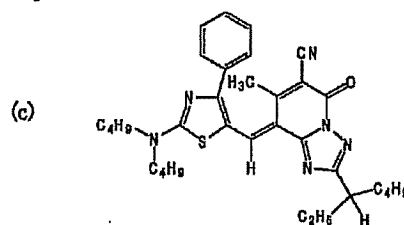
【0072】得られた単量体エマルジョンを、攪拌器、還流冷却器、温度計、及び窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに移し、窒素ガス雰囲気下、攪拌下に60℃に昇温した後、過硫酸カリウム0.053gを溶解させた水溶液を添加して重合を開始し、4時間経過後に重合を終了させることにより、重合体のエマルジョンを製造した。得られた重合体エマルジョンの重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積平均粒子径が34nmであった。尚、単量体の転化率は100%であった。

【0073】得られた重合体エマルジョン5.4gを、イオン交換水25gにドデシル硫酸ナトリウム0.063gを溶解させた水溶液に加え、更に、下記構造式(c)のメチン系油溶性染料(BASF社製「NEOPEN CYAN 742」)0.23gをトルエン6gに溶解させた溶液を滴下し、前記と同じ超音波分散機にて15分間処理した後、ロータリーエバポレーターを用いて加熱減圧してトルエンを除去することにより、油溶性染料を含有する着色剤含有重合体微粒子のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョン

の重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積平均粒子径が97nmであった。又、油溶性染料を重合体100重量部に対して25重量部含有するものであった。得られた着色剤含有重合体エマルジョンについて、前記と同様の方法で耐光性試験を実施し、結果を表1に示した。

【0074】

【化11】



【0075】実施例6

比較例2において、油溶性染料のトルエン溶液中に、更に、前記実施例2で用いたと同じ前記構造式(B)のヒンダードアミン系化合物0.23gを溶解させた外は、比較例2と同様にして、油溶性染料及びヒンダードアミン系化合物を含有する着色剤含有重合体微粒子のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョンの重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積平均粒子径が96nmであった。又、ヒンダードアミン系化合物を重合体100重量部に対して25重量部含有するものであった。得られた着色剤含有重合体エマルジョンについて、前記と同様の方法で耐光性試験を実施し、結果を表1に示した。

【0076】比較例3

イオン交換水80gにドデシル硫酸ナトリウム1.84g、及び炭酸水素ナトリウム0.070gを溶解させた水溶液を用いた外は、比較例1と同様にして着色剤含有重合体のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョンの重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積平均粒子径が36nmであった。又、油溶性染料を重合体100重量部に対して25重量部含有するものであった。尚、単量体の転化率は92%であった。

【0077】得られた着色剤含有重合体エマルジョン5.9gを、イオン交換水25gにドデシル硫酸ナトリウム0.063gを溶解させた水溶液に加え、更に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤であるステアリルβ-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(チバスペシャルティケミカルズ社製「Irganox1076」)0.23gをトルエン5gに溶解させた溶液を滴下した外は、比較例1と同様にして、油溶性染料及びヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有する着色剤含有重合体微粒子のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョンの重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積平均粒\*

表1

	ヒンダードアミン系光安定剤		耐 光 性 $\Delta E^*/E^*$ (%)
	種 類	含有量 (重量部)	
比較例1	—	0	61
実施例1	アデカスタブ LA-63	25	36
実施例2	アデカスタブ LA-68	25	33
実施例3	チバール LS-765	25	36
実施例4	Tinuvin 144	25	38
実施例5	Tinuvin 123	25	32
比較例2	—	0	71
実施例6	アデカスタブ LA-68	25	46
比較例3	—	0	55
比較例4	— <sup>*1</sup>	0	55
比較例5	— <sup>*2</sup>	0	51

<sup>\*1</sup> ヒンダードフェノール系酸化防止剤 25重量部使用

<sup>\*2</sup> ベンゾフェノン系紫外線吸収剤 25重量部使用

#### 【0080】実施例7

メチルメタクリレート8.0gに、ヘキサデカン1.0g、下記構造式(F)の重合性ヒンダードアミン系化合物(旭電化工業社製「アデカスタブLA-82」)8.0g、アゾ系油溶性染料(三菱化学社製「HSR2150」)1.0g、及びアゾ系油溶性染料(三菱化学社製「HSR2310」)3.0gを溶解させた溶液を、イオン交換水106.7gにセチルピリジニウムクロリド

\*子径が68nmであった。又、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を重合体100重量部に対して25重量部含有するものであった。得られた着色剤含有重合体エマルジョンについて、前記と同様の方法で耐光性試験を実施し、結果を表1に示した。

#### 【0078】比較例4

ヒンダードフェノール系酸化防止剤に代えて、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤である2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンを用いた外は、比較例3と同様にして、油溶性染料及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤を含有する着色剤含有重合体微粒子のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョンの重合体微粒子は、前記と同様にして測定した体積平均粒子径が47nmであった。又、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤を重合体100重量部に対して25重量部含有するものであった。得られた着色剤含有重合体エマルジョンについて、前記と同様の方法で耐光性試験を実施し、結果を表1に示した。

#### 【0079】

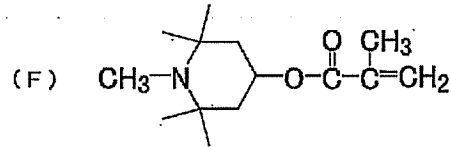
【表1】

2.45gを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、さらに10分間攪拌し、次いで、超音波分散機(SMT社製「ULTRASONIC HOMOGENIZER UH-600」)にて20分間処理することにより、着色剤含有単量体エマルジョンを製造した。得られた着色剤含有単量体エマルジョンを、攪拌器、環流冷却器、温度計、及び窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに移し、窒素ガス雰囲気下、攪拌下に6

0℃に昇温した後、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩0.267gを溶解させた水溶液を添加して重合を開始した。更に70℃に昇温し、2時間経過後に重合を終了させることにより、着色剤含有重合体のエマルジョンを製造した。得られた着色剤含有重合体エマルジョンの重合体微粒子の平均粒子径をレーザー回折型粒度分布計(ハネウェル社製「MicrotracUPA」)で測定したところ、体積平均粒子径で32nmであった。また、油性染料を重合体100重量部に対して26重量部含有するものであった。なお、単量体の転化率は96%であった。得られた着色剤含有重合体エマルジョンについて、前記と同様の方法で耐光性試験を実施したところ、 $\Delta E^*/E^* = 35.1\%$ であった。

【0081】

\*【化12】



【0082】

【発明の効果】本発明によれば、重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有させ得ることにより充分な着色力を有し、水性インクや水性塗料等に用いたときの色調の鮮明さ等を発現できる、微小粒径の重合体微粒子において、更に耐光性が付与された重合体微粒子、及びその水性分散体、その製造方法、並びに、それを用いた水性インク及び水性塗料を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 9 B	67/02	C 0 9 B	67/02 B
	67/20		67/20 F
	67/46		67/46 B
C 0 9 D	7/12	C 0 9 D	7/12
	11/00		11/00
	201/00		201/00
(72)発明者	白谷 俊史	F ターム(参考)	4J002 BC011 BG011 BG031 BG091
	神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地		BG131 EU077 FD047 FD096
	三菱化学 株式会社内		GH00
(72)発明者	坂本 宗寛		4J011 PA22 PB25 PC02
	神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地		4J038 CC022 CG032 CG142 JB16
	三菱化学 株式会社内		KA08 KA15
			4J039 AD03 AD09 BE02 CA03 CA06
			4J100 AB02P AB03P AB04P AB07P
			AL02P AL08P AM02P AM15P
			BB01P BB03P BC43P BC54P
			CA01 CA04 FA10 GC00 JA07